

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-252833

(P2003-252833A)

(43)公開日 平成15年9月10日(2003.9.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54	Z 4 H 0 0 6
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 0 5
299/02		299/02	4 J 0 2 7
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-55765(P2002-55765)

(22)出願日 平成14年3月1日(2002.3.1)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 石井 賢治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 大野 大典

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(74)代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 (メタ) アクリレート化合物およびその硬化物

(57)【要約】

【課題】耐熱性、電気特性の優れた(メタ)アクリレート樹脂を得る。

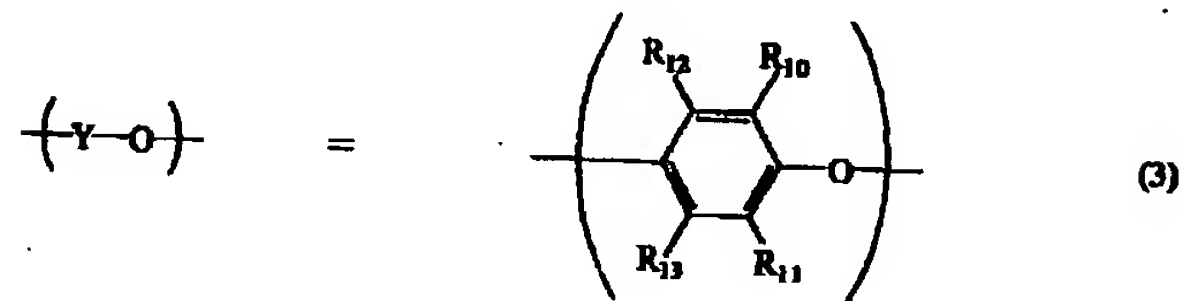
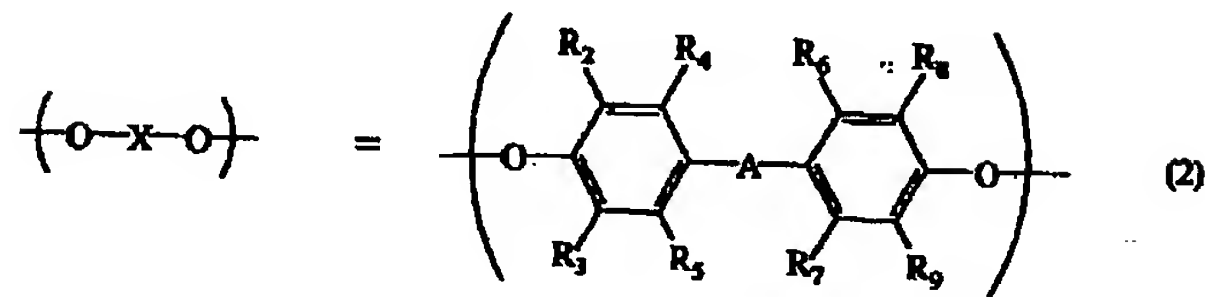
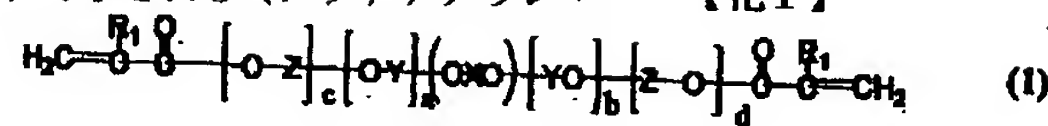
【解決手段】2官能PPEオリゴマーの末端を(メタ)アクリレートに変換した化合物は反応性に富み、その硬化物はガラス転移点が高く、低誘電率、低誘電正接であり、PPEの優れた性質を受け継いだバランスのとれた特性を有していた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示される(メタ)アクリレ*

*ート化合物。

【化1】

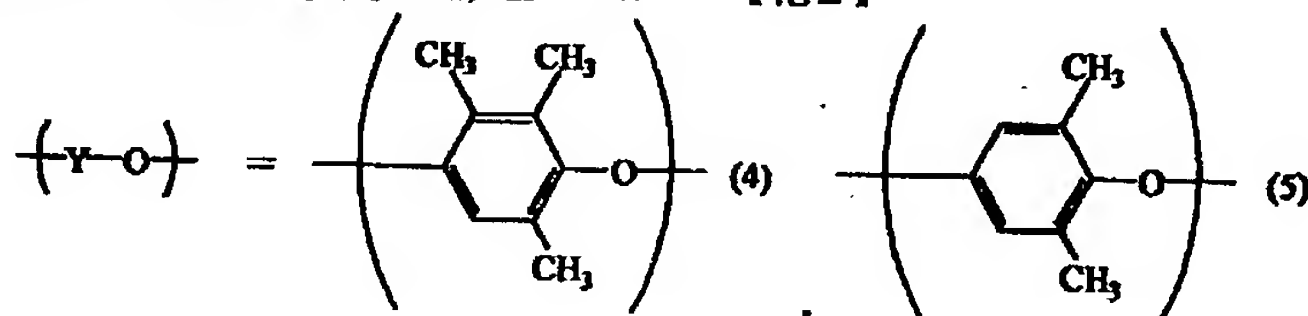


(式中、R1は水素原子またはメチル基を示す。-(O-X-O)-は構造式(2)で示され、R2,R3,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10,R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13

※は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、側鎖にOH基を含まない炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。)

【請求項2】-(O-X-O)-の構造式(2)において、R2,R3,R8,R9がメチル基であり、-(Y-O)-が構造式(4)あるいは、構造式(5)あるいは、構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリレート化合物。

【化2】



【請求項3】請求項1または2に記載の(メタ)アクリレート化合物を含有する硬化性樹脂組成物

【請求項4】請求項3記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PPE骨格を有する新規な(メタ)アクリレート化合物およびその硬化物に関し、さらに該化合物を含有する硬化性樹脂組成物ならびにそれらの硬化物に関する。本発明の(メタ)アクリレート化合物は、それ自体を重合させることによってまたは他の不飽和化合物と共重合させることによって、耐熱性および誘電特性に優れた高分子材料を得ることができる。また、本発明の(メタ)アクリレート化合物は、光重合開始剤と組み合わせることによって、感光性樹脂組成物とすることもでき、かかる感光性樹脂組成物は、★50

★レジスト用樹脂、ビルドアップ配線板用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、UV塗料、各種コーティング剤、接着剤等の広範な用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】従来、(メタ)アクリレート化合物は、感光材料、光学材料、歯科材料、電子材料、各種高分子の架橋剤など、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、低吸水性、高屈折率、高破壊靱性、低誘電率、低誘電正接等が求められているが、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた耐熱性を有し、低誘電率、低誘電正接である新規な（メタ）アクリレート化合物および硬化性樹脂組成物を提供することにある。

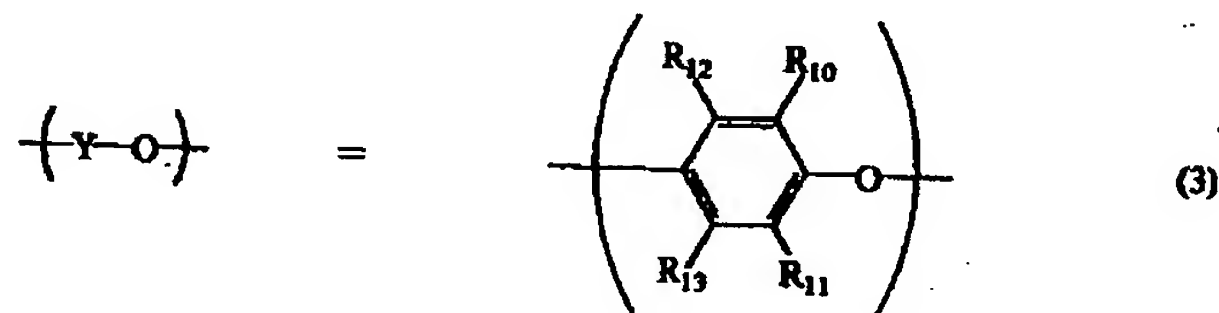
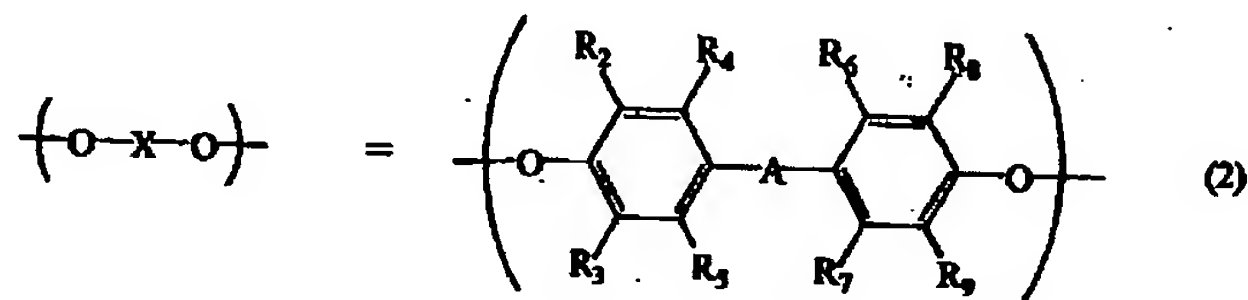
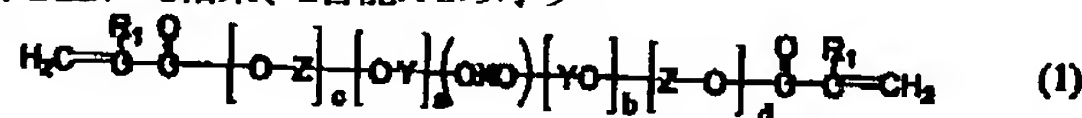
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、PPEの優れた誘電特性・耐熱性を引継いだ熱硬化性2官能PPEオリゴマー（特願2002-018508）を合成し、さらに、これにラジカル重合性を付与したエポキシ（メタ）アクリレート体（特願2002-038156）を合成した。さらなる低誘電正接化を目指して鋭意検討を重ねた結果、2官能PPEのオリ*

*ゴマー体（ $-(O-X-O)-$ が構造式(2)であり、 $-(Y-O)-$ が構造式(3)で定義される1種類の構造、または2種類以上の構造がランダムに配列したもの）の末端に、側鎖にOH基を含有しないようにしてラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を導入することにより、目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)に表される（メタ）アクリレート化合物に関する。

【0005】

【化3】



（式中、R1は水素原子またはメチル基を示す。 $-(O-X-O)-$ は構造式(2)で示され、R2,R3,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(Y-O)-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10,R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、側鎖にOH基を含まない炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。）

【0006】さらに本発明は前記（メタ）アクリレート化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関し、さらには組成物を硬化してなる硬化物に関する。

【0007】

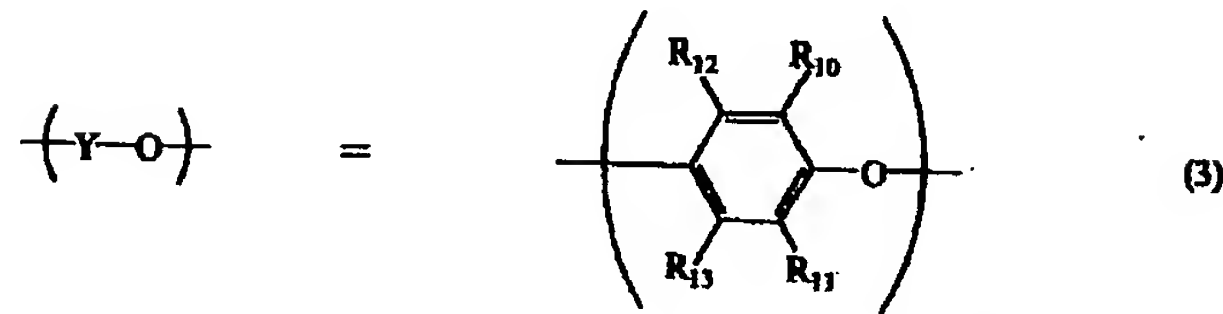
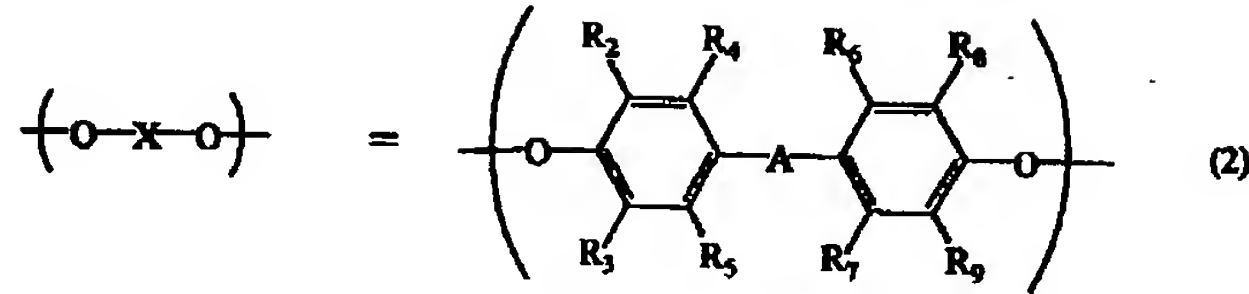
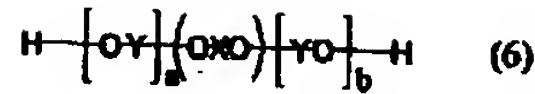
【発明実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で表される化合物において、R1は水素原子またはメチル基である。 $-(O-X-O)-$ は構造式(2)で示さ

※れ、R2,R3,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(Y-O)-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10,R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、側鎖にOH基を含まない炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。

【0008】Zには、側鎖にOH基を含有しない炭素数1以上の有機基（酸素原子を含んでもよい）をおくことができる。 $-(Z-O)-$ としては、例えば、 $-((CH_2)_n-O)-$ 、 $-(CH_2CHRO)_n-$ 、 $-(CH_2-Ar-O)-$ などが挙げられるが、これらに限定されることはない。付加する方法は、一般式(6)で示される中間体に直接付加する方法や、ハロゲン化物を使用する方法があるが、これらに限定されることはない。

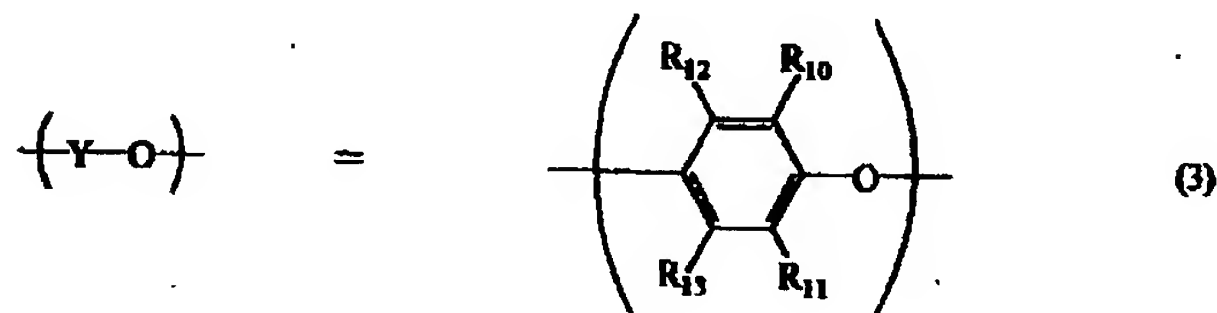
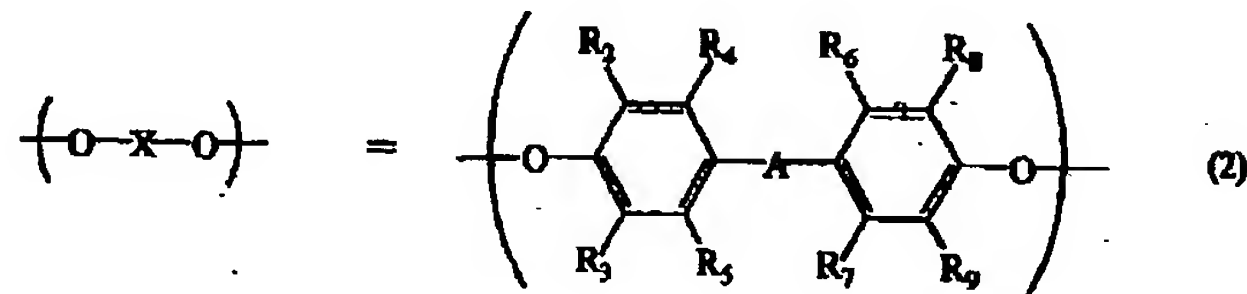
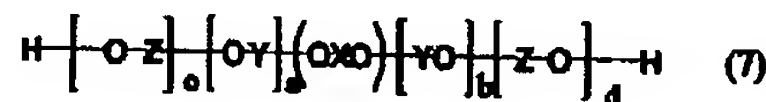
【0009】

* * 【化4】



(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_8, \text{R}_9$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $\text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{12}, \text{R}_{13}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 a, b, c は、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。)

【0010】本発明の一般式(1)で示される(メタ)※



(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_8, \text{R}_9$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハ

※アクリレート製の法は、特に限定されず、如何なる方法で製造してもよい。例えば、一般式(7)で示される化合物に対して(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得ることができる。具体的には、一般式(7)で示される化合物と(メタ)アクリル酸を、例えば、 p -トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸または硫酸等のエステル化触媒の存在下に、あるいはその酸ハロゲン化物を例えば有機アミン、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムの存在下に、好ましくはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタンまたはこれらの混合物等の溶剤類の存在下に、好ましくは70℃~150℃の温度で反応させることにより得ることができる。

【0011】

30 【化5】

★ロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で

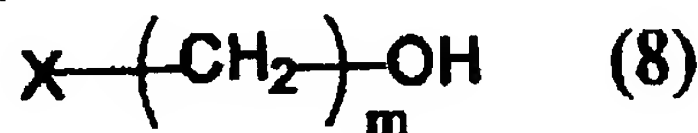
★50

定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10, R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12, R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、側鎖にOH基を含まない炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c, dは、0または1の整数を示す。）

【0012】一般式(7)で示される化合物は、例えば、特願2002-018508に記載の方法で一般式(6)に示される化合物を製造した後、必要に応じて-(Z-O)-を導入することにより得ることができる。

【0013】-(Z-O)-として、例えば、-(CH₂)_nO-、-(CH₂CHR₁₄O)_n-を導入する場合について説明する。-(CH₂)_nO-は、一般式(7)の化合物と一般式(8)で示されるハロゲン化アルコールをアルコール、エーテル、ケトン等の適当な溶媒中でKOH、K₂CO₃、NaOEt等のアルカリ触媒存在下で反応させることにより、-(CH₂CHR₁₄O)_n-は、例えば特公昭52-4547に記載の方法で一般式(7)の化合物と一般式(9)で示されるアルキレンオキサイドをベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶剤中でKOH、NaOEt、トリエチルアミン等アルカリ触媒存在下で反応させることにより導入される。

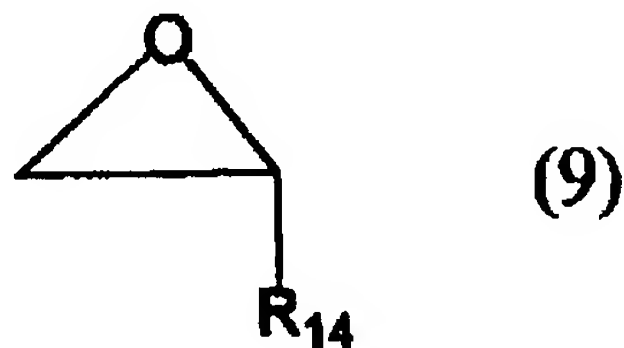
【化6】



(XはClまたはBrを示す)

(mは2以上の整数を示す)

【化7】



(R14は水素原子またはメチル基またはエチル基を示す)

【0014】次に、本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。該硬化性樹脂組成物は、上述した本発明の(メタ)アクリレート化合物を含有することを特徴とするものであり、公知のエポキシ樹脂、オキセタン樹脂、エチレン性不飽和基を有する化合物、光および/または熱重合開始剤、光増感剤等を添加することも可能である。

【0015】エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ク

レゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特願2001-353194、特願2002-018508に示されるPPE骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0016】オキセタン樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3'-ビス(クロロメチル)オキセタン、OXT-101(東亜合成製商品名)、OXT-121(東亜合成製商品名)等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0017】本発明の硬化性樹脂組成物にエポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂を使用する場合にはエポキシ樹脂硬化剤および/またはオキセタン樹脂硬化剤を使用することができる。該エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に公知のものが使用でき、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン化合物、ホスフィン系はホスホニウム系のリン化合物を挙げることができる。該オキセタン樹脂硬化剤としては公知のカチオン重合開始剤が使用できる。例えば、市販のものではサンエードSI-60L、サンエードSI-80L、サンエードSI-100L(三新化学工業製)、CI-2064(日本曹達製)、イルガキュア261(チバスペシャリティケミカル製)、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-150(旭電化製)、サイラキュア-UVI-6990(UCC製)等が挙げられる。カチオン重合開始剤はエポキシ樹脂硬化剤としても使用できる。これらの硬化剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

【0018】エチレン性不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ

(メタ)アクリレート等の1価または多価アルコールの(メタ)アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、特願2001-387968、特願2002-038156に示されるPPE骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート類が挙げられる。これらのエチレン性不飽和基を有する化合物は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0019】光重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 β -メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-オン等のアミノアセトフェノン類が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種あるいは2種以上組み合わせ使用される。

【0020】さらに、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種または2種以上を組み合わせ使用できる。該光重合開始剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。

【0021】熱重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、およびアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0022】さらに本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、必要に応じて、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、流動調整剤等の公知の添加剤を添加することができる。無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、T-ガラス、NE-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。このようにして得られた硬化性樹脂組成物は、ソルダーレジスト組成物、ビルドアップ配線板材料、絶縁塗料、接着剤、印刷インキ、コーティング剤等の各種用途に有用で

ある。

【0023】本発明の硬化物は、前述の方法で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を、公知の方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。紫外線を用いて硬化を行う場合、紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプあるいはメタルハライドランプ等が使用できる。

【0024】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量の測定にゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた。

【0025】実施例1

(2官能PPEオリゴマー体の合成) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3 g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g(0.55 mol)、メチルエチルケトン 400 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール) 45.4 g(0.16 mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6 g(0.48 mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂イを98.8 g得た。樹脂イの数平均分子量は845、重量平均分子量1106、水酸基当量が451であった。

20 【0026】(2部の導入) 攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に、樹脂イ50 g(水酸基0.11 mol)と炭酸カリウム15.3 g、アセトン400 mlを仕込み窒素下で3時間還流した。その後、6-ブromo-1-ヘキサノール22.1 gを1時間かけて滴下し、さらに滴下終了後30時間の還流を行った。塩酸で中和した後、多量のイオン交換水を加えて沈殿させ、トルエンを加えて抽出を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノール中に滴下して再沈殿を行い、ろ過して固体を回収した後、減圧乾燥を行い、樹脂ロを55.2 g得た。樹脂ロの数平均分子量は1049、重量平均分子量は1398、水酸基当量は554であった。

40 【0027】(アクリレート体の合成) 攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂ロ30 g、アクリル酸4.7 g、トルエン30 g、p-トルエンスルホン酸0.12 g、ハイドロキノン0.03 gを仕込んだ。これを加熱し還流しながら反応させた。生成水を水分定量受器で定量、分取した。生成水が0.9 g生成した時点で反応混合物を冷却し

た。反応温度は110℃～120℃であった。反応混合物を20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液で3回洗浄した。溶剤を減圧留去して樹脂ハを29.6g得た。樹脂ハの数平均分子量は1201、重量平均分子量は1611であった。樹脂ハ10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ニを得た。

【0028】樹脂ハ6gをカルビトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャリティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物ホをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物への現像パターンが得られた。樹脂硬化物への鉛筆引っかき値（JIS K5400）はBであった。

実施例2

（2官能PPEオリゴマー体の合成）攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-シクロヘキシリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)51.8g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6g (0.48mol)を2L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂トを102.6g得た。樹脂トの数平均分子量は877、重量平均分子量1183、水酸基当量が477であった。

【0029】（Z部の導入）気密反応容器に樹脂ト50gを仕込み、トルエン20gを加え、触媒として水酸化カリウム1gを添加し、器内を窒素ガスで置換した。次いで、攪拌しながら加熱し、内温が70℃に達したところで酸化エチレン5.1gを圧入し、さらに加熱して温度100℃で4時間付加反応を行った。さらに1時間熟成し、反応物を塩酸で中和し、その後イオン交換水で洗浄をおこなった。溶剤を減圧留去して樹脂チ49.2gを得た。樹脂チの数平均分子量は984、重量平均分子量は1297、水酸基当量は522であった。

【0030】（アクリレート体の合成）攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂チ30g、アクリル酸5.0g、トルエン30g、p-トルエンスルホン酸0.13g、ハイドロキノン0.03gを仕込んだ。これを加熱し還流しながら反応させた。生成水を水分定量受器で定量、分取し

た。生成水が1.0g生成した時点で反応混合物を冷却した。反応温度は110℃～120℃であった。反応混合物を20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液で3回洗浄した。溶剤を減圧留去して樹脂リを29.8g得た。樹脂リの数平均分子量は1087、重量平均分子量は1421であった。樹脂リ10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ヌを得た。

【0031】樹脂リ6gをカルビトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャリティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物ルをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ヲの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ヲの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はBであった。

【0032】実施例3

（2官能PPEオリゴマー体の合成）攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチリデンビス(2,3,6-トリメチルフェノール)45.4g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂ワを97.4g得た。樹脂ワの数平均分子量は852、重量平均分子量1133、水酸基当量が460であった。

【0033】（Z部の導入）気密反応容器に樹脂ワ50gを仕込み、トルエン20gを加え、触媒として水酸化カリウム1gを添加し、器内を窒素ガスで置換した。次いで、攪拌しながら加熱し、内温が70℃に達したところで酸化エチレン5.3gを圧入し、さらに加熱して温度100℃で4時間付加反応を行った。さらに1時間熟成し、反応物を塩酸で中和し、その後イオン交換水で洗浄をおこなった。溶剤を減圧留去して樹脂カ49.3gを得た。樹脂カの数平均分子量は951、重量平均分子量は1241、水酸基当量は506であった。

【0034】（アクリレート体の合成）攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂カ30g、アクリル酸5.2g、トルエン30g、p-トルエンスルホン酸0.13g、ハイドロキノン0.03gを仕込んだ。これを加熱し還流しな

から反応させた。生成水を水分定量受器で定量、分取した。生成水が1.1g生成した時点で反応混合物を冷却した。反応温度は110℃～120℃であった。反応混合物を20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液で3回洗浄した。溶剤を減圧留去して樹脂ヨを29.9g得た。樹脂ヨの数平均分子量は1078、重量平均分子量は1409であった。樹脂ヨ10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ヲを得た。

【0035】樹脂ヨ6gをカルビトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャルティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物レをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ソの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ソの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はBであった。

【0036】実施例4

（2官能PPEオリゴマー体の合成）攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)68.8g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂ツを114.6g得た。樹脂ツの数平均分子量は934、重量平均分子量1223、水酸基当量が496であった。

【0037】（Z部の導入）気密反応容器に樹脂ツ50gを仕込み、トルエン25gを加え、触媒として水酸化カリウム1gを添加し器内を窒素ガスで置換した。次いで、攪拌しながら加熱し、内温が70℃に達したところで酸化プロピレン6.4gを圧入し、さらに加熱して温度100℃で4時間付加反応を行った。さらに1時間熟成し、反応物を塩酸で中和し、その後イオン交換水で洗浄をおこなった。溶剤を減圧留去して樹脂ネ50.3gを得た。樹脂ネの数平均分子量は1068、重量平均分子量は1391、水酸基当量は553であった。

【0038】（アクリレート体の合成）攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂ネ30g、アクリル酸4.

7g、トルエン30g、p-トルエンスルホン酸0.13g、ハイドロキノン0.03gを仕込んだ。これを加熱し還流しながら反応させた。生成水を水分定量受器で定量、分取した。生成水が1.0g生成した時点で反応混合物を冷却した。反応温度は110℃～120℃であった。反応混合物20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液で3回洗浄した。溶剤を減圧留去して樹脂ナを29.6g得た。樹脂ナの数平均分子量は1210、重量平均分子量は1588であった。樹脂ナ10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ヲを得た。

【0039】樹脂ナ6gをカルビトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャルティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物ムをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ウの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ウの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はBであった。

【0040】実施例5

（2官能PPEオリゴマー体の合成）攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)41.0g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂ノを94.6g得た。樹脂ノの数平均分子量は801、重量平均分子量1081、水酸基当量が455であった。

【0041】（Z部の導入）気密反応容器に樹脂ノ50gを仕込み、トルエン25gを加え、触媒として水酸化カリウム1gを添加し器内を窒素ガスで置換した。次いで、攪拌しながら加熱し、内温が70℃に達したところで酸化プロピレン7.0gを圧入し、さらに加熱して温度100℃で4時間付加反応を行った。さらに1時間熟成し、反応物を塩酸で中和し、その後イオン交換水で洗浄をおこなった。溶剤を減圧留去して樹脂オ50.7gを得た。樹脂オの数平均分子量は935、重量平均分子量は1232、水酸基当量は510であった。

【0042】（アクリレート体の合成）攪拌装置、温度

計、還流管のついた反応器に樹脂オ30g、アクリル酸5.1g、トルエン30g、p-トルエンスルホン酸0.13g、ハイドロキノン0.03gを仕込んだ。これを加熱し還流しながら反応させた。生成水を水分定量受器で定量、分取した。生成水が1.1g生成した時点で反応混合物を冷却した。反応温度は110℃～120℃であった。反応混合物20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液で3回洗浄した。溶剤を減圧留去して樹脂クを29.8g得た。樹脂クの数平均分子量は1048、重量平均分子量は1408であった。樹脂ク10gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物ヤを得た。

【0043】樹脂ク6gをカルビトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバスペシャルティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物マをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハ*

*ライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物ケの現像パターンが得られた。樹脂硬化物ケの鉛筆引っかき値（JIS K5400）はBであった。

【0044】比較例1

ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート（ライトアクリレートBP-4EA：共栄社化学製）10gを100℃で脱気、成形し、200℃6時間硬化を行い、硬化物フを得た。

【0045】実施例1、2、3、4、5、比較例1で得られた硬化物の特性を以下の方法により評価した。

ガラス転移温度（Tg）：動的粘弾性測定（DMA）により求めた。振動周波数10Hzで測定を行った。

誘電率、誘電正接：空洞共振振動法により求めた。

【0046】以上の物性の評価結果を表1に示す。

【表1】

	実施例1 硬化物ニ	実施例2 硬化物又	実施例3 硬化物タ	実施例4 硬化物ラ	実施例5 硬化物ヤ	比較例1 硬化物フ
Tg(℃)	172	175	174	176	178	105
誘電率 (1GHz)	2.80	2.81	2.77	2.81	2.77	3.21
誘電正接 (1GHz)	0.0122	0.0117	0.0113	0.0125	0.0123	0.0301

【0047】

【発明の効果】本発明のアクリレート化合物は、高いガラス転移温度を有し、低誘電率、低誘電正接であることから高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱 ※

※的、電氣的に優れた材料として各種コーティング剤、UV塗料、接着剤、レジスト、ビルドアップ配線板材料などの幅広い用途に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 BJ20 BJ50 BP30 BP60
KA06 KC14 KE00
4J005 AA04 AA25 BB02 BD02
4J027 AC03 AC06 AJ01 AJ02 AJ05
BA08 BA19 BA21 BA26 BA28
CA14 CA18 CA19 CA34 CA35
CA36 CB04 CB09 CB10 CC02
CC05 CD08 CD10